

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-254526

(43)公開日 平成9年(1997)9月30日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	F
	1 0 1			1 0 1
27/10			27/10	
D 2 1 H 19/38			D 2 1 H 1/22	B
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-65974

(22)出願日 平成8年(1996)3月22日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 関口 英樹

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(54)【発明の名称】 インクジェット記録シート

(57)【要約】

【目的】 高光沢で膜強度に優れ、且つ記録された画像や文字の耐水性、耐オゾン性および耐光性などの保存性が良好で、インクジェット記録シートの経時による白紙の耐黄変性が改良された透過材料用または高光沢反射材料用インクジェット記録シートを提供すること。

【構成】 インク受理層中に、金属アルコレート、オルガノシランおよびポリオルガノシロキサンを主成分する重縮合物からなるポリシロキサンポリマーを無機ゾルに対して特定量添加したインクジェット記録シート。好ましくは、インク受理層中に特定の金属酸化物の微粒子を含有させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも 1 層以上のインク受理層を設けてなるインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層の最上層が無機ゾルとバインダー樹脂からなるものであって、該バインダー樹脂として、金属アルコレート、オルガノシラン、並びにオルガノポリシロキサンを必須成分とする重縮合物からなるポリシロキサンポリマーを、無機ゾルに対して 5～50 重量%含有することを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項 2】 インク受理層中に、酸化セリウム、酸化チタン、酸化亜鉛および酸化イットリウムから選ばれる少なくとも 1 種以上の金属酸化物の微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録シートに関するものであり、さらに詳しくは、高光沢で膜強度に優れ、且つ記録された画像や文字の耐水性、耐オゾン性および耐光性などの保存性が良好で、インク

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、ディフレーション方式、キャビティ方式、サーモジェット方式、バブルジェット方式、サーマルインクジェット方式、スリットジェット方式およびスパークジェット方式などに代表される種々の作動原理により、インクの微小液滴を飛翔させて紙などのインクジェット記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行なうものであるが、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、現像一定着が不要などの長所があり、漢字を含め各種図形およびカラー画像などの記録装置として種々の用途において急速に普及している。さらに、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックなどの色素を各々含有させた多色インクを用いるインクジェット方式により形成された画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して、遜色のない記録画像を得ることが可能である。また、作成部数が少なくても済む用途においては、銀塩写真による現像よりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

【0003】このようなインクジェット記録方式で使用されるインクジェット記録シートとしては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙、コーテッド紙などの一般紙タイプや学会、会議などのプレゼンテーションに用いられるオーバーヘッドプロジェクター（OHP）やバックライト用途などの、透明あるいは半透明フィルムタイプが知られてる。

【0004】一般紙タイプのインクジェット記録シートに用いるインク受理層としては、例えば、合成非晶質シリカまたはその塩、あるいはこれらの混合物（特開昭 57-157786 号公報）を主体とするようなものが提案されているが、このようなインク受理層はインク吸収性に優れるものの、不透明性が高く、且つマット調であるために透明あるいは不透明フィルムタイプの、いわゆる透過材料用あるいは高光沢反射材料用には適用できず、支持体自身も紙に比べてインク吸収性が劣るために、より配慮されたインク受理層の塗設が必要となった。

【0005】このような実状に鑑み、透過材料用のインク受理層として、例えば、特開平 1-97678 号公報、同 2-276670 号公報、同 3-215082 号公報などにカチオン性水和アルミニウム酸化物などの無機ゾルを主体とするような透明性に優れるインク受理層が提案された。

【0006】無機ゾルとしては、例えば、球状、数珠状、カチオン変性などのコロイダルシリカ、不定形、ペーマイト、擬ペーマイトなどのアルミナ水和物、シリカ／アルミナハイブリッドゾル、スメクタイト粘土などの種々なものが知られているが、特にそれ自体がカチオン性でインク色素の定着性に優れ、且つインク吸収性も有する擬ペーマイトゾルが好ましく、該素材に対して色々な提案がなされてきた。

【0007】しかしながら、擬ペーマイトゾルに代表されるような無機ゾルの欠点としては、高光沢なインク受理層が得られ難いこと、膜強度、耐水性、画像保存性に劣ること、さらに白紙部の黄変が激しいことなどが挙げられ、これらの問題は未だに解決はなされていなかった。

【0008】ここで、無機ゾルを含有するインクジェット記録シートにおいては、一般的にオゾン、光などによる色素の退色が進行しやすい。オゾン、光などによる色素の退色を改良する手段としては、例えば、特開昭 57-87987 号公報などに提案されているような、リタングステン酸、リンモリブデン酸などの特定金属酸化物や塩化第 2 クロムなどの特定金属塩化物を含有させたり、特開昭 57-87988 号公報などに提案されているような、フェニルサリチル酸などの特定構造を有する紫外線吸収剤を含有させることが提案されているものの、これらの添加剤を用いた場合にはインクジェット記録シートの白紙黄変を助長したり、色素の色相を変化させるなどの不都合が生じた。

【0009】一方、水の付着や、高湿度条件下での長期保存における色素の滲みを防止するための手段としては、例えば、特開平 4-320877 号公報、同 4-323075 号公報などに提案されているようなカチオン変性ポリビニルアルコールを含有させたり、架橋剤を添加するなどの提案されているものの、このようなカチオ

ン系定着剤を用いた場合でも、インクジェット記録シートの白紙を黄変させたり、また、カチオン系定着剤自身がオゾンや光に対する安定性に劣るため、色素の退色を助長する結果となった。

【0010】ところでインクジェット記録シートは用途の多様化が進み、ポスターやPOPアートに使用されたり、裏面に粘着層を設けてタック加工が施され、価格表示用ラベル、商品表示（バーコード）表示用ラベル、品質表示用ラベル、計量表示用ラベル、広告宣伝用ラベル（ステッカーなど）などのラベル用途として使用することが増加している。特にバーコード用ラベルでは、インクジェット記録の高解像度が生かせるし、広告宣伝用ラベルであれば鮮鋭性や色彩性に優れていることから良好な広告宣伝媒体として好適に用いることができる。これらへの適用はパーソナルコンピュータレベルで、鮮鋭性や色彩性といった画像再現性や色再現性に優れた画像を簡単に得ることが可能である昨今の背景がインクジェット記録シートを多用する理由となっている。特にタック加工することにより、広範囲の被着体によく接着し、貼り付け作業が簡単なことから、他面に粘着層を介して感熱特性、磁気特性、オフセット印刷適性を付与されたシートなどと貼り合わせて複合機能化することも可能となる。これらの用途では、光沢度や耐水性、耐オゾン性、耐光性等の保存性、インクジェット記録シートの白紙の耐黄変性がより一層重要視されることは言うまでもない。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、高光沢で膜強度に優れ、且つ記録された画像や文字の耐水性、耐オゾン性および耐光性などの保存性が良好で、インクジェット記録シートの経時による白紙の耐黄変性が改良された透過材料用、高光沢反射材料用インクジェット記録シートを得ることにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、インクジェット記録シートにおける上記の問題について鋭意検討を重ねた結果、無機ゾルを主体とするインク受理層中に金属アルコレート、オルガノシラン、並びにオルガノポリシロキサン各成分を重縮合した化合物を含有し、無機ゾルのバインダー樹脂とすることで、高光沢で強靱な膜強度を有するインク受理層の得られることを見いだした。該インク受理層の有する光沢は、高光沢反射材料用として最適なものであり、従来、提案されているような、無機ゾルを主体としポリビニルアルコールなどに代表されるような水溶性樹脂をバインダー樹脂として添加したようなインク受理層では到底実現できないものである。

【0013】また、該ポリシロキサンポリマー自身がオゾン、紫外線などによる劣化に非常に強いため、保存性に劣る無機ゾルを主体とするようなインク受理層であつ

ても画像保存性を向上させることができた。

【0014】さらに、このようなインク受理層中に、酸化セリウム、酸化チタン、酸化亜鉛および酸化イットリウムから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物の微粒子を含有させることで、インクジェット記録シートの白紙黄変および印字画像の耐光性が一層改良されることを見いだした。

【0015】上記のインク受理層のみを透明、半透明フィルム等の支持体上に設けたインクジェット記録シートであれば、OHPやバックライトなどの透過材料用として好適に用いることができ、また従来公知の無機顔料を主体とするインク受理層上に上記のインク受理層を設けた形態であれば、高光沢な反射材料用としてPOP用、ラベル用に好適である。

【0016】すなわち、本発明におけるインクジェット記録シートは、支持体上に、支持体上に、少なくとも1層以上のインク受理層を設けてなるインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層の最上層が無機ゾルとバインダー樹脂からなるものであって、該バインダー樹脂として、金属アルコレート、オルガノシラン、並びにオルガノポリシロキサンを必須成分とする重縮合物からなるポリシロキサンポリマーを、無機ゾルに対して5～50重量%含有することを特徴とするインクジェット記録シートである。

【0017】さらに、インク受理層中に、酸化セリウム、酸化チタン、酸化亜鉛および酸化イットリウムから選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物の微粒子を含有することを特徴とするインクジェット記録シートである。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明におけるインクジェット記録シートは、少なくとも1層以上のインク受理層を設けてなり、該インク受理層にはバインダー樹脂としてポリシロキサンポリマーを含有してなる。ここで、ポリシロキサンポリマーとは、有機亜鉛法、Wurtz-Fitting法、グリニャー法、直接法などで製造したオルガノクロロシランを加水分解、縮合せしめて得られるジメチルシランジオール、ジフェニルシランジオールやフェニルメチルシランジオールなどに代表されるポリマーであるが、本発明のインクジェット記録シートに用いるポリシロキサンポリマーとしては特に、金属アルコレート、オルガノシラン、並びにオルガノポリシロキサンを必須成分とする重縮合物からなるポリマーである。

【0019】ここで、本発明における金属アルコレートとしては、一般式、 $Zr(OR)^4$ 、 $Ti(OR)^4$  および  $Al(OR)^3$  で表される化合物を挙げることができる。ここで、金属アルコレートの一般式中のRは、炭素数2～5の、例えば、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル

基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基などのアルキル基を表す。

【0020】このような金属アルコレートの具体的な例を以下に挙げることができるが、もちろん本発明はこれに限定されるものではない。

①  $Zr(OR'')_4$  : テトラエトキシジルコニウム、テトラ-*n*-プロポキシジルコニウム、テトラ-*i*-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*sec*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*t*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*n*-ペントキシジルコニウム、

②  $Ti(OR'')_4$  : テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン、テトラステリアルオキシチタン、

③  $Al(OR'')_3$  : トリエトキシアルミニウム、トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、モノ-*sec*-ブトキシジ-*i*-プロポキシアルミニウム、トリ-*sec*-ブトキシアルミニウム

【0021】また、本発明の金属アルコレートは、インク受層の保存安定性を向上させる目的から、一般式  $R'COCH_2COR''$  で表されるβ-ジケトン類またはβ-ケトエステル類を反応させて得られる配位結合を形成したキレート化合物として用いることもできる。ここで、β-ジケトン類またはβ-ケトエステル類の一般式中の $R'$ は、炭素数1~5の例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基などのアルキル基を表し、また、 $R''$ は、 $R'$ と同様の炭素数1~5のアルキル基か、あるいは炭素数1~4の、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのアルコキシ基を表す。

【0022】このようなβ-ジケトン類またはβ-ケトエステル類の具体的な例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-*n*-プロピル、アセト酢酸-*i*-プロピル、アセト酢酸-*n*-ブチル、アセト酢酸-*sec*-ブチル、アセト酢酸-*t*-ブチル、2、4-ヘキサジオン、2、4-ヘプタジオン、3、5-ヘプタジオン、2、4-オクタジオン、2、4-ノナンジオン、5-メチル-ヘキサジオンなどを挙げる事ができる。

【0023】これらのβ-ジケトン類またはβ-ケトエステル類は、単独で、または2種類以上を混合して用いることもできる。これらのβ-ジケトン類またはβ-ケトエステル類の添加量は、金属アルコレート1モルに対して0.8~2.5モルである。

【0024】これら金属アルコレートとβ-ジケトン類またはβ-ケトエステル類のキレート化合物の具体例を以下に示すが、もちろん本発明はこれに限定されるこの

でない。例えば、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムモノアセチルアセトネート、ビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセテート)、環状アルミニウムオキサイドイソプロピレート、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタンなどを挙げる事ができる。

【0025】さらに、これらのキレート化合物は、水と反応させて部分的加水分解物として用いることができる。この水は、キレート化合物1モルに対して0.8~3.0モルの割合で使用する。

【0026】本発明におけるオルガノシランとしては、一般式、 $RSi(OR')_3$  で表される化合物を挙げる事ができる。ここで、オルガノシランの一般式中の $R$ は、炭素数1~8の、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-イソプロピル基などのアルキル基、γ-クロロプロピル基、ビニル基、3、3、3-トリフロロプロピル基、γ-グリシドシプロピル基、γ-メタクリルオキシプロピル基、γ-メルカプトプロピル基、フェニル基、3、4-エポキシシクロヘキシルエチル基、γ-アミノプロピル基などに代表される有機基である。

【0027】また、オルガノシランの一般式中の $R'$ は、炭素数1~5の、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基などに代表されるアルキル基や、炭素数1~4の、例えば、アセチル基などに代表されるアシル基である。

【0028】これらオルガノシランの具体例を以下に示すが、もちろん本発明はこれに限定されるものでない。例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3、3、3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3、3、3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどを挙げる事ができる。これらのオルガノシランは、単独または2種類以上を混合して用いることもできる。

【0029】本発明におけるオルガノポリシロキサンとしては、一般式、 $RaSiO_{(4-a)/2}$  で表される化合物を

挙げることができる。ここで、オルガノポリシロキサン  
の一般式中のRは、炭素数1～8の、例えば、メチル  
基、エチル基、n-プロピル基、i-イソプロピル基な  
どのアルキル基、γ-クロロプロピル基、ビニル基、  
3、3、3-トリフロロプロピル基、γ-グリシドシブ  
ロピル基、γ-メタクリルオキシプロピル基、γ-メル  
カプトプロピル基、フェニル基、3、4-エポキシシク  
ロヘキスルエチル基、γ-アミノプロピル基などに代表  
される有機基である。また、オルガノポリシロキサンの  
一般式中の添え字aは、1.1～1.8、好ましくは

1.2～1.6の範囲である。

【0030】このようなオルガノポリシロキサンの分子  
量は2,000～20,000であり、シラノール基、  
またはアルコキシ基、あるいはこれらの両方を1重量%  
以上、好ましくは3重量%以上含有するものである。

【0031】また、本発明におけるオルガノポリシロキ  
サンは、インク受理層の成膜性、硬度などを調整する目  
的から、オルガノポリシロキサンのオルガノシラン中の  
添加量が5重量%未満にならない範囲で、一般式、 $R_2Si(OR')_2$ で表されるオルガノシランに置き換える  
ことができる。ここでオルガノシランの一般式中のR  
およびR'は、前記のオルガノシランの一般式中のRお  
よびR'と同様である。

【0032】このような、オルガノポリシロキサンを置  
き換えることのできるオルガノシランの具体例を以下に  
示すが、もちろん本発明はこれに限定されるものでない。  
例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエ  
トキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジ  
エトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、  
ジ-i-プロピルジメトキシシラン、ジ-i-プロピル  
ジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフ  
ェニルジエトキシシランなどを挙げることができる。こ  
のようなオルガノシランは、単独で、または2種類以上  
を混合して、オルガノポリシロキサンを置き換えること  
ができる。

【0033】本発明において、オルガノシランの添加量  
は、オルガノポリシロキサンに対して140～2,000重量%、好ましくは200～500重量%である。こ  
こで、オルガノシランの添加量が、140重量%未満で  
はインク受理層の皮膜強度が低下し、また、2,000重量%を超えると、インク受理層にクラックが発生する  
ため好ましくない。

【0034】また、金属アルコレート、金属アルコレート  
とβ-ジケトン類、またはβ-ケトエステル類、ある  
いはこれらの混合物のキレート化合物あるいはその部分  
的加水分解物の添加量は、オルガノポリシロキサン中の  
珪素原子1モルに対して、0.001～1.0モル、好  
ましくは0.01～0.5モルである。ここで、金属アル  
コレート、金属アルコレートとβ-ジケトン類、また  
はβ-ケトエステル類、あるいはこれらの混合物のキレ

ート化合物あるいはその部分的加水分解物の添加量が、  
0.001モル未満であると、オルガノシランとオルガ  
ノポリシロキサンの重縮合反応が十分に進行せず、ま  
た、1.0モルを超えて多いと、インク受理層塗工液の  
保存安定性が低下してしまうため好ましくない。

【0035】本発明におけるインク受理層の溶媒として  
は、水や親水性有機溶剤などを好適に用いることができ  
る。ここで、親水性溶剤としては、アルコール類または  
沸点が120℃以下である低沸点親水性有機溶剤であ  
り、アルコール類としては、例えば、1価アルコールま  
たは2価アルコールを挙げることができ、このうち1価  
アルコールとしては炭素数1～8の飽和脂肪族アルコー  
ルが好ましい。このようなアルコール類の具体例として  
は、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコー  
ル、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、  
sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、エ  
チレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチ  
レングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテ  
ル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどを  
挙げることができる。また、低沸点親水性有機溶剤とし  
ては、アセトン、テトラヒドロフランなどを挙げること  
ができる。また、このような低沸点親水性有機溶剤は、  
金属アルコレート、オルガノシラン、オルガノポリシロ  
キサンに対して任意の割合で用いることができる。

【0036】本発明におけるインク受理層中のポリシロ  
キサンポリマーの硬化速度を速めたり、硬化温度を低下  
させる目的から、硬化促進剤を用いることが好ましい。  
このような硬化促進剤としては、ナフテン類、オクチル  
類、亜硝酸、亜硫酸、アルミン類、炭酸などのアルカリ  
金属塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアル  
カリ性化合物、アルキルチタン酸、リン酸、p-トルエ  
ンスルホン酸、フタル酸などの酸性化合物、エチレンジ  
アミン、ヘキサレンジアミン、ジエチレントリアミン、ト  
リエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ピ  
ペリジン、ピペラジン、メタフェニレンジアミン、エタ  
ノールアミン、トリエチルアミン、γ-アミノプロピル  
トリエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)-アミ  
ノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アニリノプロ  
ピルトリメトキシシランなどのアミン化合物、有機スズ  
オキサイドとエチルシリケート、エチルシリケート4  
0、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル  
酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物から  
なる有機スズ化合物などが挙げられる。

【0037】このような硬化促進剤の添加量は、オルガ  
ノポリシロキサンに対して0.0005～6.5重量  
%、好ましくは0.003～4重量%である。

【0038】このような金属アルコレート、オルガノシ  
ランおよびオルガノポリシロキサンからなるポリシロキ  
サンポリマーとしては、市販のものを用いることがで  
き、例えば、日本合成ゴム(株)製の商品であるグラス

カ T 2 1 0 1、グラスカ B 1 0 2、グラスカ T 2 2 0 2 A、グラスカ T 2 2 0 2 Bなどを好適に用いることができる。

【0039】本発明のインクジェット記録シートにおける、金属アルコレート、オルガノシラン、並びにオルガノポリシロキサンを必須成分とする重縮合物からなるポリシロキサンポリマーの添加量は、下記のような無機ゾルに対して5～50重量%、より好ましくは10～30重量%の範囲で含有する。ここで、該ポリマーの添加量が5重量%未満では、優れた光沢、膜強度は発現せず、保存性の向上効果が極わずかなものとなる。また、50重量%を越えるようでは、インク吸収性を低下させてしまうため好ましくない。

【0040】本発明のインクジェット記録シートにおける無機ゾルとは、例えば、特開平1-97678号公報、同2-275510号公報、同3-281383号公報、同3-285814号公報、同3-285815号公報、同4-92183号公報、同4-267180号公報、同4-275917号公報などに提案されている擬ペーマイトゾル、特開昭60-219083号公報、同61-19389号公報、同61-188183号公報、同63-178074号公報、特開平5-51470号公報などに記載されているようなコロイダルシリカ、特公平4-19037号公報、特開昭62-286787号公報に記載されているようなシリカ/アルミナハイブリッドゾル、その他にもヘクタイト、モンモリナイトなどのスメクタイト粘土（特開平7-81210号公報）、ジルコニアゾル、クロミアゾル、イットリアゾル、セリアゾル、酸化鉄ゾル、ジルコンゾル、酸化アンチモンゾルなどを代表的なものとして挙げる事ができる。

【0041】本発明のインクジェット記録シートには、市販の無機ゾルを好適に用いることができる。以下にその一例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、アルミナ水和物としては、カタロイド A S-1、カタロイド A S-2、カタロイド A S-3（以上、触媒化学工業製）アルミナゾル 100、アルミナゾル 200、アルミナゾル 520（以上、日産化学工業製）、M-200（以上、水澤化学工業製）、アルミゾル 10、アルミゾル 20、アルミゾル 132、アルミゾル 132 S、アルミゾル S H 5、アルミゾル C S A 55、アルミゾル S V 102、アルミゾル S B 52（以上、川研ファインケミカル製）、また、コロイダルシリカとしては、スノーテックス 20、スノーテックス 30、スノーテックス 40、スノーテックス S、スノーテックス O、スノーテックス C、スノーテックス N、スノーテックス 20 L、スノーテックス U P、スノーテックス O L、スノーテックス A K、スノーテックス P S T-1、スノーテックス K、スノーテックス X S、スノーテックス S S、スノーテックス X L、スノーテックス Y

L、スノーテックス Z L、スノーテックス P S T-1、スノーテックス P S T-3、スノーテックス P S T-5、M A-S T、I P A-S T、N B A-S T、I B A-S T、E G-S T、X B A-S T、E T C-S T、D M A C-S T（以上、日産化学工業製）、カタロイド S-20 L、カタロイド S-20 H、カタロイド S-30 L、カタロイド S-30 H、カタロイド S I-30、カタロイド S I-40、カタロイド S I-50、カタロイド S I-350、カタロイド S I-45 P、カタロイド S I-80 P、カタロイド S N、カタロイド S A、カタロイド S B、U S B-1、U S B-2、U S B-3、O S C A L 1132、O S C A L 1232、O S C A L 1332、O S C A L 1432、O S C A L 1532、O S C A L 1622、O S C A L 1722（以上、触媒化成工業製）、シリカ/アルミナハイブリッドゾルとしては、スノーテックス U P-A K 1、スノーテックス U P-A K 2、スノーテックス U P-A K 3（以上、日産化学工業製）、酸化アンチモンゾルとしては、A-1530、A-1550、A-2550（以上、日産化学工業製）、チリウムシリケートとしては、チリウムシリケート 35、チリウムシリケート 45、チリウムシリケート 75（以上、日産化学工業製）などを挙げる事ができる。

【0042】これらの無機ゾルの中でも特に、擬ペーマイトゾルを好適に用いることができ、直径が10～300オングストローム程度の細孔を有するような擬ペーマイトゾルがさらに好ましい。

【0043】このような擬ペーマイトの生成法としては、 $Al_2(SO_4)_3$ （無水塩、6、10、16、18、28塩）、 $AlCl_3$ （6水塩）、 $Al(NH_4)_3$ （9水塩）、 $K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ （カリウムミョウバン）などのアルミニウム塩と $NH_3$ 水、 $Na_2CO_3$ などのアルカリにより生成せしめるか、アルミン酸ナトリウムに塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸を反応せしめるか、アルミニウムアマルガムを加水分解するか、若しくはアルミニウムアルコキシドを加水分解せしめて得た無定形アルミナゲルをpH、生成温度などの条件を調整することにより熟成させて得る方法、バイヤー法により得られたアルミナ水和物を焼成する方法、バイヤー法により得られたジブサイトを瞬間焼成して得られる $\rho$ -、 $\chi$ -アルミナを水中で加熱か、または任意量の擬ペーマイトを用いて転化する方法などが知られている。

【0044】基本的には、無定形アルミナゲルをエージングして生成させる方法が一般的であるが、エージングにおけるpH、生成温度、解膠剤の種類などの条件にを変更させることにより、多孔性構造、単体粒子の大きさ、および繊維状、羽毛状、柱状、板状、球状などの種々な形態を取る複雑なゾルである。

【0045】また、本発明のインク受理層には、印字画

像の耐光性およびインクジェット記録シートの耐白紙黄変性を、より一層向上させる目的から、酸化セリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化イットリウムの中から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物の微粒子を添加することが好ましい。これらの金属酸化物の微粒子は、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、フェニルサリチル酸系などに代表される有機系の紫外線吸収剤と比較して、長期間安定に紫外線吸収能を持続するため有効であり、その粒子径は $0.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以下である。

【0046】以下に酸化セリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化イットリウムの金属酸化物の微粒子の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明における酸化セリウムとは、など軸晶系、ホタル石型構造の結晶を有する白色、あるいは淡黄色の金属酸化物の微粒子であり、例えば、シュウ酸塩、炭酸塩、硝酸塩、アンモニウム、硝酸セリウムなどを高温に熱した後、希硝酸で洗浄して不純物（他の希塩酸化物など）を除去するか、あるいは金属セリウムを空气中で加熱することによって得られる。このような酸化セリウムは、その金属酸化物の微粒子中に多量の酸素を吸蔵することができるため、触媒としても有用である。このような酸化セリウムのゾルとしては、市販のものを用いることができ、例えば、超微粒子酸化セリウム、ニードラルW-15、ニードラルU-15、ニードラルW-100、ニードラルU-100（多木化学（株）製、平均粒子径 $0.08\mu\text{m}$ 、真比重1.21）などが挙げられる。

【0047】本発明における酸化チタンとは、結晶系によりルチル型とアナターゼ型に分類され、アナターゼ型酸化チタンは、短波長の光に対して高反射率を示すため、白色度、着色力、遮蔽力に優れるが、結晶構造が不安定であり、光化学的に活性であるため耐光性には劣る。一方、ルチル型酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタンに比べて、白色度、着色力や遮蔽力には劣るが、結晶構造が安定であるため、耐光性に優れる。酸化チタンの微粒子は、例えば、四塩化チタニウムの蒸気を酸水素炎中で加水分解することにより製造され、平均粒子径が $0.005\sim 0.01\mu\text{m}$ 、比重が1.04程度の酸化チタンゾルが得られる。このような酸化チタンゾルとしては、市販のものを用いることができ、例えば、超微粒子酸化チタンAUF-0015S（大阪チタニウム製造（株）製、平均粒子径 $0.01\sim 0.02\mu\text{m}$ 、真比重3.8、嵩比重 $0.07\sim 0.1$ ）、超微粒子酸化チタンMT-150W、500B、600B（帝国加工（株）製、平均粒子径 $0.005\sim 0.05\mu\text{m}$ ）、超微粒子酸化チタンTTO-55（N）（石原産業（株）製、平均粒子径 $0.03\sim 0.04\mu\text{m}$ 、真比重4.2、嵩比重 $0.5\sim 0.7$ ）などを挙げることができる。

【0048】本発明における酸化亜鉛としては、天然に紅亜鉛酸として産出するが、一般には、亜鉛蒸気を空气中で酸化して得られる。このような酸化亜鉛は、六方晶系ウルノ鉱型の結晶構造を示す。酸化亜鉛のゾルとしては、市販のものを用いることができ、例えば、酸化亜鉛超微粒子ZnO-100（住友セメント（株）製、平均粒子径 $0.009\mu\text{m}$ 、真比重5.78、嵩比重0.4）、酸化亜鉛超微粒子ZnO-200（住友セメント（株）製、平均粒子径 $0.0016\mu\text{m}$ 、真比重5.78、嵩比重0.31）などを挙げることができる。

【0049】本発明における酸化イットリウムとは、ウラン鉱やゼノタイムなどを主要原料として製造され、蛍光体やセラミックス添加剤（ジルコニア微粒子の安定化剤として添加されるなど）などの用途に用いられている。このような酸化イットリウムは平均粒子径が $1.5\sim 2.5\mu\text{m}$ 程度であり、その結晶は立方晶系である。本発明に用いる酸化イットリウム微粒子の平均粒子径は $0.005\sim 0.01\mu\text{m}$ 程度のゾルである。

【0050】これらの金属酸化物の微粒子の添加量は、上記のような無機ゾルに対して、 $0.01\sim 10.0$ 重量%が好ましく、より好ましくは $0.05\sim 5.0$ 重量%である。金属酸化物の微粒子の添加量が $0.01$ 重量%未満であると、紫外線吸収効果が低く、金属酸化物の微粒子の無添加の場合と比べて、インクジェット記録シートの耐光性を飛躍的に向上させることが困難である。また、添加量が $10.0$ 重量%を超えると、着色が起ったり、塗工液の安定性が低下したり、また、コスト高になるため好ましくない。

【0051】本発明におけるインク受理層には、無機ゾル同士、インク受理層同士間およびインク受理層と溶媒吸収層間、インク受理層と支持体間の接着性を向上させたり、あるいは生産性を向上させる目的から、従来公知のバインダー樹脂を適宜添加することが出来る。好適に用いることのできるバインダー樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、シリル変性ポリビニルアルコールなど；無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス；アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの重合体または共重合体、アクリル酸およびメタクリル酸の重合体または共重合体などのアクリル系重合体ラテックス；エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合体ラテックス；あるいはこれらの各種重合体のカルボキシル基などの官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化合成樹脂系などの水性接着剤；ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル



樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂などの合成樹脂系接着剤を一種以上、単独であるいは混合して用いることができる。この他、公知の天然、あるいは合成樹脂バインダーを単独であるいは混合して用いることは特に限定されない。

【0052】さらに、その他の添加剤として、無機顔料、カチオン系染料定着剤、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤および酸化防止剤などを本発明の目的を害しない範囲で適宜添加することもできる。

【0053】本発明におけるインクジェット記録シートでは、光沢、透明性及び耐水性、耐オゾン性および耐光性、白紙の耐黄変性などの保存性に影響を及ぼさない範囲で無機顔料を、インク受理層の最上層に適宜用いることもできる。

【0054】本発明におけるインクジェット記録シートを透過材料用とする場合には、透明あるいは半透明フィルム支持体の上に本発明のインク受理層を設けたのみで好適な一形態となり、一方、高光沢反射材料とする場合には、一般紙や不透明フィルム支持体の上に、無機顔料を主体するような従来公知のインク受理層を1層以上設けた後、さらに本発明のインク受理層を積層したものは、インク吸収性を高くすることができるため好ましい一形態として挙げられる。

【0055】ここで無機顔料とは、BETによる比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、さらに好ましくは $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上、平均粒子径が $0.1\sim 20\mu\text{m}$ 程度の無機顔料であり、従来公知の白色顔料を1種以上を単独で、あるいは混合して用いることができ、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。

【0056】上記の無機顔料の中でも、特に合成非晶質シリカを用いることが好ましく、印画濃度、インク吸収性、印字画像の鮮鋭性などに優れるインクジェット記録シートを得ることができる。このような合成非晶質シリカとは、例えば、特開昭57-157786号公報、同61-141584号公報、同61-230979号公報、同62-292476号公報などに記されているような、ケイ酸のゲル化により、 $\text{SiO}_2$ の三次元構造を形成させた、微多孔性、不定形微粒子であり、ハンター白色度90以上、細孔径 $10\sim 2000$ オングストローム

程度を有する。

【0057】このような合成非晶質シリカは、市販のものを好適に用いることができ、例えば、ミズカシルP-526、ミズカシルP-801、ミズカシルNP-8、ミズカシルP-802、ミズカシルP-802Y、ミズカシルC-212、ミズカシルP-73、ミズカシルP-78A、ミズカシルP-78F、ミズカシルP-87、ミズカシルP-705、ミズカシルP-707、ミズカシルP-707D、ミズカシルP-709、ミズカシルC-402、ミズカシルC-484（以上水沢化学製）、トクシールU、トクシールUR、トクシールGU、トクシールAL-1、トクシールGU-N、トクシールN、トクシールNR、トクシールPR、ソーレックス、ファインシールE-50、ファインシールT-32、ファインシールX-37、ファインシールX-70、ファインシールRX-70ファインシールA、ファインシールB（以上、徳山ソーダ製）、カープレックスFPS-101、カープレックスCS-7、カープレックス80、カープレックスXR、カープレックス67（以上、塩野義製薬製）、サイロイド63、サイロイド65、サイロイド66、サイロイド77、サイロイド74、サイロイド79、サイロイド404、サイロイド620、サイロイド800、サイロイド150、サイロイド244、サイロイド266（以上、富士シリシア化学製）などが挙げられる。

【0058】本発明における支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ノルボルネン、ビニロン、ポリビニルアルコール、ナイロンなどの2軸延伸合成樹脂フィルムやこれら材料に顔料、発泡剤などを含有して透明度を低下させた半透明、不透明の2軸延伸合成樹脂フィルムや、LBKP、NBKPなどの化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGPなどの機械パルプ、DIPなどの古紙パルプなどの木材パルプと従来公知の顔料を主成分として、バインダーおよびサイズ剤や定着剤、歩留まり向上剤、カチオン化剤、紙力増強剤などの各種添加剤を1種以上用いて混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機などの各種装置で製造された原紙、さらに原紙に、澱粉、ポリビニルアルコールなどでのサイズプレスやアンカーコート層を設けた原紙や、それらの上にコート層を設けたアート紙、コート紙、キャストコート紙などの塗工紙、およびマシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダーなどのカレンダー装置を用いて平滑化処理を施したような原紙、塗工紙の両面または片面に溶融押し出し法などにて高密度、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどをコートしたレジンコート紙、あるいはこれら支持体の表面にコロナ放電処理、火炎処理、プラズマ処理、アンカー層塗工処理などの易接着性を改良したようなものを好適に用いる



ことができ、これら支持体の坪量は、通常 50～300 g/m<sup>2</sup> 程度である。

【0059】本発明におけるインク受理層を支持体上に設ける方法としては、水またはアルコールなどの親水性有機溶剤、あるいはこれらの混合溶媒を用いて、例えば、従来公知のエアーナイフコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ブレードコーター、ゲートロールコーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、ビルブレードコーター、ショートドエルブレードコーター、サイズプレスなどの各種装置により支持体上に塗工することができる。また、インク受理層の塗工後には、マシンカレンダー、TGカレンダー、スーパカレンダー、ソフトカレンダーなどのカレンダー装置を用いて平滑化処理を行うことができる。

【0060】インク受理層はある一定の塗工量を数回に分けて塗設することもできる。数回に分割してインク受理層を塗工する方法としては、1層ごとに乾燥して塗工する場合と、複数層をウェット・オン・ウェットで同時に塗工する方法を挙げることができる。

【0061】本発明のインク受理層の塗工量は特に制限はないが、1～50 g/m<sup>2</sup> が好ましい。塗工量が 1 g/m<sup>2</sup> 未満であると十分な印字濃度およびインク吸収性が得られないため好ましくなく、塗工量が 50 g/m<sup>2</sup> を超えると記録シートのカール性が悪化する場合があるため好ましくない。

【0062】また、支持体を挟んだインク受理層の反対面には、カール適性を付与するために、バックコート層を塗設することも可能である。

【0063】本発明で云うインクとは、下記の色素、溶媒、その他の添加剤からなる記録液体であり、色素としては、発色性、鮮明性、安定性などが良好な、例えば、C.I.Direct Yellow 12、C.I.Direct Yellow 24、C.I.Direct Yellow 26、C.I.Direct Yellow 44、C.I.Direct Yellow 86、C.I.Direct Yellow 98、C.I.Direct Yellow 100、C.I.Direct Yellow 142、C.I.Direct red 1、C.I.Direct red 4、C.I.Direct red 17、C.I.Direct red 28、C.I.Direct red 83、C.I.Direct Orange 34、C.I.Direct Orange 39、C.I.Direct Orange 44、C.I.Direct Orange 46、C.I.Direct Orange 60、C.I.Direct Violet 47、C.I.Direct Violet 48、C.I.Direct Blue 6、C.I.Direct Blue 22、C.I.Direct Blue 25、C.I.Direct Blue 71、C.I.Direct Blue 86、C.I.Direct Blue 90、C.I.Direct Blue 106、C.I.Direct Blue 199、C.I.Direct Black 17、C.I.Direct Black 19、C.I.Direct Black 32、C.I.Direct Black 51、C.I.Direct Black 62、C.I.Direct Black 71、C.I.Direct Black 108、C.I.Direct Black 146、C.I.Direct Black 154などの直接染料、C.I.Acid Yellow 11、C.I.Acid Yellow 17、C.I.Acid Yellow 23、C.I.Acid Yellow 25、C.I.Acid Yellow 29、C.I.Acid Yellow 42、C.I.Acid Yellow 49、C.I.Acid Yellow 61、C.I.Acid Yellow 71、C.I.Acid red 1、C.I.Acid red 6、C.I.Acid red 8、C.I.Acid red 32、C.I.Acid red 37、C.I.Acid red 51、C.I.Acid red 52、C.I.Acid red 80、C.I.Acid red 85、C.I.Acid red 87、C.I.Acid red 92、C.I.Acid red 94、C.I.Acid red 115、C.I.Acid red 180、C.I.Acid red 256、C.I.Acid red 317、C.I.Acid red 315、C.I.Acid Orange 7、C.I.Acid Orange 19、C.I.Acid Violet 49、C.I.Acid Blue 9、C.I.Acid Blue 22、C.I.Acid Blue 40、C.I.Acid Blue 59、C.I.Acid Blue 93、C.I.Acid Blue 102、C.I.Acid Blue 104、C.I.Acid Blue 113、C.I.Acid Blue 117、C.I.Acid Blue 120、C.I.Acid Blue 167、C.I.Acid Blue 229、C.I.Acid Blue 234、C.I.Acid Blue 254、C.I.Acid Black 2、C.I.Acid Black 7、C.I.Acid Black 24、C.I.Acid Black 26、C.I.Acid Black 31、C.I.Acid Black 52、C.I.Acid Black 63、C.I.Acid Black 112、C.I.Acid Black 118 などの酸性染料、その他にも塩基性染料、反応性染料或は食品用色素などの水溶性染料あるいは、カーボンブラックなどの顔料を用いることができる。

10

20

30

40

50

cid red 6、C.I.Acid red 8、C.I.Acid red 32、C.I.Acid red 37、C.I.Acid red 51、C.I.Acid red 52、C.I.Acid red 80、C.I.Acid red 85、C.I.Acid red 87、C.I.Acid red 92、C.I.Acid red 94、C.I.Acid red 115、C.I.Acid red 180、C.I.Acid red 256、C.I.Acid red 317、C.I.Acid red 315、C.I.Acid Orange 7、C.I.Acid Orange 19、C.I.Acid Violet 49、C.I.Acid Blue 9、C.I.Acid Blue 22、C.I.Acid Blue 40、C.I.Acid Blue 59、C.I.Acid Blue 93、C.I.Acid Blue 102、C.I.Acid Blue 104、C.I.Acid Blue 113、C.I.Acid Blue 117、C.I.Acid Blue 120、C.I.Acid Blue 167、C.I.Acid Blue 229、C.I.Acid Blue 234、C.I.Acid Blue 254、C.I.Acid Black 2、C.I.Acid Black 7、C.I.Acid Black 24、C.I.Acid Black 26、C.I.Acid Black 31、C.I.Acid Black 52、C.I.Acid Black 63、C.I.Acid Black 112、C.I.Acid Black 118 などの酸性染料、その他にも塩基性染料、反応性染料或は食品用色素などの水溶性染料あるいは、カーボンブラックなどの顔料を用いることができる。

【0064】インクの溶媒としては、水および水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの炭素数 1～4 のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1、2、6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルキレン基が 2～6 個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類などが挙げられる。

【0065】上記の水溶性有機溶剤の中でも、特にジエチレングリコールなどの多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

【0066】上記の水溶性の有機溶剤以外にも、高沸点脂肪族炭化水素に代表される引火性、毒性などの安全性に優れた非水溶性絶縁溶剤を用いる場合があり、各種無機顔料、有機顔料などが色素として用いられることが多い。

【0067】本発明におけるインクジェット記録シートのインク受理層への記録では、記録時に液状であるインクを使用するどのような記録シートとして用いてもかま

わない、例えば、熱溶解性物質、染顔料などを主成分とする熱溶解性インクを樹脂フィルムや高密度紙、合成紙などの薄い支持体上に塗布したインクシートをその裏側より加熱し、インクを溶解させて転写する熱転写記録用受像シート、熱溶解性インクを加熱溶解して微小液滴化、飛翔記録するインクジェット記録シート、光重合性モノマーおよび無色または有色の染顔料を内包したマイクロカプセルを用いた感光感圧型ドナーシートに対応する受像シートなどが挙げられる。

【0068】これら記録シートの共通点は、記録時にインクが液体状態である点である。液状インクは硬化、固定または定着までに記録シートのインク受理層の深さ方向または水平方向に対して浸透または拡散していく。上述した各種記録シートは、それぞれの方式に応じた吸収性を必要とするもので、本発明のインクジェット記録シートを上記した各種の記録用タックシートとして利用しても構わない。

【0069】インク中に添加されるその他の添加剤としては、例えば、PH調節剤、金属封鎖剤、酸化防止剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、および防錆剤などが挙げられる。

#### 【0070】

【実施例】以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。また、実施例において示す「部」および「%」は、特に明示しない限り重量部および重量%を示す。

#### 【0071】〔評価方法〕

##### (1) 印字濃度

各インクジェット記録シートに、インクジェットプリンター（EPSON製、MJ-700V2C）でブラックインクのベタ印字を行い、透過材料用インクジェット記録シートの場合には透過光学計（マクベス製、TR-927）を用い、また、高光沢反射材料用インクジェット記録シートの場合には反射光学濃度計（マクベス製、RD919）を用いて各々の印字濃度を測定した。

##### 【0072】(2) 光沢度

各インクジェット記録シートのインク受理層表面について、JIS-Z-8741に規定される60°鏡面光沢度を測定した。

A: 81°以上

B: 71~80°

C: 61~70°

D: 51~60°

E: 50°以下

##### 【0073】(3) 膜強度

各インクジェット記録シートのインク受理層表面について、JIS-K-5400で規定されている鉛筆硬度試験を行い、膜硬度の評価を行った。

##### 【0074】(4) 耐水性

各インクジェット記録シートに、インクジェットプリン

ター（EPSON製、MJ-700V2C）でブラックインクのベタ印字を行い、白紙と印字の境界部分にシリンジを用いて水を1ml滴下後、24時間放置した。放置した後のしみ程度を目視評価した。

A: しみは全く観察されない。

B: しみが極わずかに観察された。

C: しみが発生し、部分的にしみが観察された。

D: しみが酷く、水滴下全体がしみとなった。

#### 【0075】(5) 耐オゾン性

各インクジェット記録用シートに、インクジェットプリンター（EPSON製、MJ-700V2C）でブラックインクのベタ印字を行った。これらのインクジェット記録用シートを、オゾン導入口および排出口の付いたガラス容器に入れ、三菱電機製オゾナイザOS-1にて発生させたオゾンを15分間連続して導入した。この時のオゾン濃度は約80ppmであった。これらのインクジェット記録用シートのオゾン処理前後のマゼンタインク色の色差を測定した。色差は、 $L^*a^*b^*$ （CIE1976）に従って光照射前後のサンプルの色を測定した結果を基に、下記数2で規定することができる。色差が大きいほど、色劣化が生じていることを示し、色差が3.0未満であれば視覚上、色の違いに大差はない。

#### 【0076】

【数1】 $\Delta E = \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{1/2}$

ここで、 $\Delta E$ は色差、 $\Delta L^*$ および $\Delta a^*$ と $\Delta b^*$ は、各々光照射前後の $L^*$ および $a^*$ と $b^*$ の差である。

#### 【0077】(6) 耐光性

各インクジェット記録用シートに、インクジェットプリンター（EPSON製、MJ-700V2C）でブラックインクのベタ印字を行った。これらのインクジェット記録用シートを、キセノンアークフェードメーター、アトラス製Ci-35fを用い、ブラックパネル温度63℃、相対湿度65%RHの環境下で30時間の光照射した前後のブラックインク色の色差を測定した。色差の測定法は耐オゾン性試験に準ずる。

#### 【0078】(7) 耐白紙黄変性

各インクジェット記録用シートの白紙部分に対して、上記の耐光性試験に準ずる条件でキセノン光を照射した。照射前後の色差をミノルタ製CR-100を用いて測定し、黄変化の程度として、照射前後の $b^*$ の差（ $\Delta b^*$ ）で表した。この数値が小さい程、黄変化が少ないことを示す。

#### 【0079】(8) ヘイズ値

本発明のインクジェット記録シートが、OHP、バックライトなどの透過材料用として好適に用いることのできる証明として、ASTM D-1003に規定されるヘイズ値を測定した結果も併せて記した。なお、実施例および比較例に用いたポリエチレンテレフタレート2軸延伸合成樹脂フィルムのヘイズ値は1.22%である。

【0080】〔透過材料用インクジェット記録シートの好ましい形態〕

実施例 1

以下の各成分を還流冷却器および攪拌器を備えた反応機

(ボキシサンボリマーA)

エチルアセトアセテートアルミニウムイソプロピレート

メチルトリエキシルシラン

XR31232 (東芝シリコン、オルガノボキシサン)

イソプロピルアルコール

水

0.1部

69.0部

30.0部

120.0部

20.0部

【0081】次いで、支持体として、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート2軸延伸合成樹脂フィルム(デュポン製、クローナー)を用い、表面に下記配合のインク受理層塗工液をワイヤーバーにより乾燥塗工量が

(インク受理層塗工液配合)

擬ペーマイトゾル(触媒化成工業製、カロイトAS-3 固形分濃度9%)

ボキシサンボリマーA

硬化促進剤(γ-アミノプロピルトリエキシルシラン)

300部

4.5部

0.02部

【0082】実施例 2

下記配合のポリシロキサンポリマーBを用い、10部添加した以外は、実施例 1 と同様に作製し、実施例 2

(ボキシサンボリマーB)

エチルアセトアセテートアルミニウムイソプロピレート

メチルトリエキシルシラン

XR31232 (東芝シリコン、オルガノボキシサン)

ジメチルジメチキシルシラン

イソプロピルアルコール

水

0.1部

69.0部

15.0部

15.0部

120.0部

20.0部

【0083】実施例 3

インク受理層塗工液配合を下記配合とした以外は、実施例 1 と同様に作製し、実施例 3 のインクジェット記録シ

(インク受理層塗工液配合)

擬ペーマイトゾル(触媒化成工業製、カロイトAS-3 固形分濃度9%)

ボキシサンボリマー(日本コム合成製、グラスカT2101 固形分濃度22%)

硬化促進剤(日本コム合成製、グラスカH501)

300部

25部

1部

【0084】実施例 4

インク受理層塗工液配合を下記配合とした以外は、実施例 1 と同様に作製し、実施例 4 のインクジェット記録シ

(インク受理層塗工液配合)

擬ペーマイトゾル(触媒化成工業製、カロイトAS-3 固形分濃度9%)

ボキシサンボリマー(日本コム合成製、グラスカB102 固形分濃度25%)

硬化促進剤(日本コム合成製、グラスカH501)

300部

25部

1部

【0085】実施例 5

インク受理層塗工液配合を下記配合とした以外は、実施例 1 と同様に作製し、実施例 5 のインクジェット記録シ

(インク受理層塗工液配合)

擬ペーマイトゾル(触媒化成工業製、カロイトAS-3 固形分濃度9%)

ボキシサンボリマー(日本コム合成製、グラスカT2202 固形分濃度22%)

硬化促進剤(日本コム合成製、グラスカT2202B)

300部

25部

1部

【0086】実施例 6

に入れ、60℃に加熱して5時間反応させて目的のポリシロキサンポリマーA(固形分濃度30.1%)を得た。

30g/m<sup>2</sup>となるように塗工して、乾燥温度160℃で5分間の乾燥を行った。インク受理層配合におけるポリシロキサンポリマーAの添加量は、無機ゾルに対して5重量%である。

のインクジェット記録シートを得た。インク受理層配合におけるポリシロキサンポリマーBの添加量は無機ゾルに対して11.1重量%である。

トを得た。インク受理層配合におけるポリシロキサンポリマーの添加量は無機ゾルに対して20.4重量%である。

トを得た。インク受理層配合におけるポリシロキサンポリマーの添加量は無機ゾルに対して23.1重量%である。

トを得た。インク受理層配合におけるポリシロキサンポリマーの添加量は無機ゾルに対して20.4重量%である。

化学工業製、スノーテックスUP-AK1 固形分濃度11.2%) 241部とした以外は実施例2と同様にして作製し、実施例6のインクジェット記録シートを得た。

#### 【0087】実施例7

ポリシロキサンポリマーの添加量を無機ゾルに対して30重量%とした以外は実施例2と同様に作製し、実施例6のインクジェット記録シートを得た。

#### 【0088】実施例8

ポリシロキサンポリマーの添加量を無機ゾルに対して40重量%とした以外は実施例2と同様に作製し、実施例7のインクジェット記録シートを得た。

#### 【0089】実施例9

ポリシロキサンポリマーの添加量を無機ゾルに対して50重量%とした以外は実施例2と同様に作製し、実施例8のインクジェット記録シートを得た。

#### 【0090】実施例10

インク受理層塗工液配合中に、超微粒子酸化セリウム  
(インク受理層塗工液配合)

合成非焼質シリカ(水沢化学製、ミスカシLP78A)

100部

ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA117)

30部

染料定着剤(昭和高分子製、ポリフィックス601)

20部

【0093】次いで、実施例1に示したインク受理層を、ワイヤーバーにより乾燥塗工量が10g/m<sup>2</sup>となるように積層塗工して、乾燥温度160℃で5分間の乾燥を行い、実施例12のインクジェット記録シートを得た。

#### 【0094】比較例1

ポリシロキサンポリマーの添加量を無機ゾルに対して0.05重量%とした以外は実施例2と同様に作製し、比較例1のインクジェット記録シートを得た。

#### 【0095】比較例2

ポリシロキサンポリマーの添加量を無機ゾルに対して60重量%とした以外は実施例2と同様に作製し、比較例2のインクジェット記録シートを得た。

#### 【0096】比較例3

ポリシロキサンポリマーの添加量を無機ゾルに対して80重量%とした以外は実施例2と同様に作製し、比較例3のインクジェット記録シートを得た。

#### 【0097】比較例4

ポリシロキサンポリマーAを合成する際に、エチルアセ  
(インク受理層塗工液配合)

擬ペーナイトゾル(触媒化成工業製、カトバ<sup>®</sup>AS-3 固形分濃度9%)

300部

ポリビニルアルコール(日信化学工業製、MA-26GP 固形分濃度10%に溶解)

30部

#### 【0101】比較例8

実施例1に示したインク受理層を積層しなかった以外は実施例12と同様に作製し、比較例8のインクジェット記録シートを得た。

#### 【0102】比較例9

実施例1に示したインク受理層に代えて、比較例7に示

50

(多木化学製、ニードラールU-15)を1部添加した以外は実施例2と同様に作製し、実施例10のインクジェット記録シートを得た。

#### 【0091】実施例11

インク受理層塗工液配合中に、酸化亜鉛超微粒子(住友セメント製、ZnO-100)を1部添加した以外は実施例2と同様に作製し、実施例11のインクジェット記録シートを得た。

【0092】〔高光沢反射材料用インクジェット記録シートの好ましい形態〕

#### 実施例12

支持体として、厚さ100μmの不透明白色ポリエチレンテレフタレートフィルム(ダイヤホイルヘキスト製)を用い、無機顔料を用いた下記配合のインク受理層塗工液をワイヤーバーにより乾燥塗工量が8g/m<sup>2</sup>となるように塗工して、乾燥温度100℃で1分間の乾燥を行った。

トアセテートアルミニウムイソプロピレートを用いなかった以外は実施例1と同様に作製し、比較例4のインクジェット記録シートを得た。

#### 【0098】比較例5

ポリシロキサンポリマーAを合成する際に、オルガノポリシロキサンを用いなかった以外は実施例1と同様に作製し、比較例5のインクジェット記録シートを得た。

#### 【0099】比較例6

ポリシロキサンポリマーAを合成する際に、メチルトリメトキシシランを用いなかった以外は実施例1と同様に作製し、比較例6のインクジェット記録シートを得た。

#### 【0100】比較例7

インク受理層塗工液を下記配合にした以外は実施例1と同様に作製し、比較例7のインクジェット記録シートを得た。インク受理層配合におけるポリビニルアルコールの添加量は、無機ゾルに対して11.1重量%である。

したインク受理層を積層した以外は実施例12と同様に作製し、比較例9のインクジェット記録シートを得た。

【0103】以上に挙げた実施例1~12および比較例1~8の各インクジェット記録シートの評価結果をまとめて表1に記した。

【0104】

【表1】

実施例 及び 比較例	印字 濃度	光沢度	膜強度	耐水性	耐オゾン性 △B	耐光性 △B	耐白紙 黄変性 △b	Δx 値 %
実施例1	1.55	C	HB	B	1.72	2.33	1.89	5.10
実施例2	1.55	B	H	B	1.00	1.85	0.89	4.00
実施例3	1.54	B	H	A	0.77	1.22	0.91	3.20
実施例4	1.50	A	2H	A	0.70	1.20	0.79	3.80
実施例5	1.55	B	2H	A	0.74	1.15	0.88	4.44
実施例6	1.47	B	2H	B	1.44	2.00	1.20	5.11
実施例7	1.50	A	3H	A	0.68	1.10	0.79	2.00
実施例8	1.47	A	3H	A	0.60	1.00	0.64	2.17
実施例9	1.45	A	4H	A	0.51	0.98	0.51	2.35
実施例10	1.53	B	H	B	0.33	0.49	0.24	4.00
実施例11	1.55	B	H	B	0.39	0.41	0.26	4.01
実施例12	1.87	A	H	A	1.70	1.88	1.10	—
比較例1	1.51	E	2B	C	5.55	6.36	3.31	5.50
比較例2	0.90	A	4H	A	0.50	0.85	0.52	2.00
比較例3	0.71	A	4H	A	0.49	0.80	0.50	1.98
比較例4	1.49	C	B	C	2.33	3.94	1.10	4.00
比較例5	1.50	C	B	C	2.15	4.88	1.56	4.02
比較例6	1.48	C	B	C	2.20	4.25	1.10	4.06
比較例7	1.48	D	5B	D	8.67	6.88	3.20	4.69
比較例8	1.76	B	5B	D	18.44	9.12	7.89	—
比較例9	1.87	C	5B	D	8.78	7.77	6.55	—

【0105】（評価）本発明による実施例1～11のインクジェット記録シートでは、インク受理層中に金属アルコレート、オルガノシランおよびポリオルガノシロキサン 20 の重縮合物からなるポリシロキサンポリマーが適切な量で添加されていたため、光沢度、インク受理層の膜強度、耐水性、耐オゾン性、耐光性および白紙部の耐黄変性に優れていた。特に実施例10、11のインクジェット記録シートでは、インク受理層中に酸化セリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化イットリウムの中から選ば 30 れる少なくとも1種の金属酸化物の微粒子が含有されていることから、より一層保存性を改良することができた。

【0106】しかしながら、比較例1のインクジェット記録シートでは、該ポリシロキサンポリマーの添加量が 40 適切でなかったため、光沢度、膜強度および保存性の十分な改良がなされなかった。また、比較例2および3では、該ポリシロキサンポリマーの添加量が多すぎたため、光沢度、膜強度および保存性は優れていたが、印字濃度が低下してしまった。比較例4のインクジェット記録シートでは、金属アルコレートが、比較例5ではポリオルガノシロキサンが、また、比較例6ではオルガノシランが各々含有されずに合成されたポリシロキサンポリマーを用いたために光沢度、膜強度および保存性共に改

良効果が十分でなかった。比較例7では本発明のポリシロキサンポリマーを含有させずに、インクジェット記録シートを作製したため、光沢度、膜強度は低く、保存性は著しく劣っていた。

【0107】一方、実施例12では、金属アルコレート、オルガノシランおよびポリオルガノシロキサンの重縮合物からなるポリシロキサンポリマーが適切な量で添加された本発明のインク受理層が、無機顔料を主成分とした従来公知のインク受理層上に積層されており、比較例8および9に比べて光沢が非常に良好で、且つインク受理層の膜強度、耐水性、耐オゾン性、耐光性および白紙部の耐黄変性が大幅に改良された。

【0108】

【発明の効果】インク受理層中に、金属アルコレート、オルガノシラン、ポリオルガノシロキサンを必須成分とし、これらの成分を重縮合したポリシロキサンポリマーを添加したことにより、高光沢で膜強度に優れ、且つ記録された画像や文字の耐水性、耐オゾン性および耐光性などの保存性が良好で、インクジェット記録シートの経時による白紙の耐黄変性が改良された透過材料用または高光沢反射材料用のインクジェット記録シートが得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

D21H 19/32

D21H 1/34

P